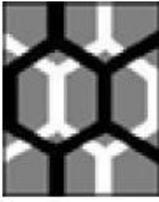


 <p>UFAL</p>	<p>Universidade Federal de Alagoas Instituto de Química e Biotecnologia Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia</p>	 <p>IQB</p>
---	---	---

Metanólise e Etanolise a partir de Misturas de Óleos Vegetais

Daniela da Costa Barbosa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para Defesa.

Orientador: Prof^a. Dr. Simoni M. Plentz Meneghetti

Co-orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió - Alagoas

Abril de 2009

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

B238m Barbosa, Daniela da Costa.
 Metanólise e etanólise a partir de misturas de óleos vegetais / Daniela da Costa
 Barbosa , 2009.
 xiv, 66 f. : il. tabs., graf.

 Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.
 Co-Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
 Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de
 Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2010.

 Bibliografia: f. 56-60.
 Anexos: f. 61-66.

 1. Biodiesel. 2. Óleos vegetais. 3. Mistura de óleos. 4. Metanólise. 5. Etanólise.
 I. Título.

CDU: 547.915



**PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas
Tel. 55 82 3214-1384 Fax. 55 82 3214-1389
www.cpgqb@qui.ufal.br

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970
Maceió-AL
Brasil

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Daniela da Costa Barbosa** intitulada: “**Metanólise e Etanólise de Misturas de Óleo Vegetais**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 27 de abril de 2009, às 9h na sala de aula da Pós-Graduação do PPGQB/IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^o. Dr^a. Simoni Margaret Plentz Meneghetti
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

Prof^o. Dr^o. Mario Roberto Meneghetti
Co-orientador – PPGQB/IQB/UFAL

Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
UAEMa/CCT/UFAL

Prof^o. Dr^o. Luiz Carlos Caetano
PPGQB/IQB/UFAL

DEDICATÓRIA

À Deus, pela força que me fez seguir firme nesta árdua, porém muito promissora caminhada, repleta de momentos inesquecíveis. Pela sabedoria destinada a mim, por me ensinar, que Ele sempre sabe o momento certo de interceder em nossas vidas e por ter me abençoado com mais esta conquista.

Ao FELIPE
por seu amor e bondade
“Cada vez que me miras
cada sensación
se proyecta La vida..”

Fito Paez.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, por todos os caminhos que percorri e ainda por aqueles que virão, com auxílio e incondicional do seu amor.

Aqueles que sempre estiveram comigo em todas as situações, com apoio e afeto, respeitando escolhas e animando meu espírito, meus pais amados José Maria e Iramir Maria, minhas irmãs Daiane, Daise e Danubia que com incondicional amor e imenso carinho sempre me apoiaram.

Agradeço a família Caldeira de Souza minha sogra Maria José e meu sogro Manoel Messias que com imenso amor me receberam como filha.

Agradeço aos professores da Pós-Graduação da universidade Federal de Alagoas pelo apoio que me deram durante este período.

A minha orientadora, Simoni M. Plentz Meneghetti, que foi muito importante e fundamental nessa caminhada, me fazendo encarar todos os desafios me enchendo de esperança, e a que serei eternamente grata.

Ao Professor Mario Roberto Meneghetti pela paciência nas horas de dúvidas, por ter sido meu professor desde a graduação e pela grande colaboração deste trabalho.

A todos os meus eternos colegas de laboratório.

A todos muito Obrigado!!!!!!!!!!!!!!

RESUMO

O uso de óleos vegetais e seus derivados podem substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis abrindo novas perspectivas nos campos econômicos, sociais e ambientais. O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos como craqueamento, esterificação e transesterificação. Este trabalho visa conduzir reações de metanólise e etanólise, a partir de misturas de óleo de mamona e óleo de soja, como propósito de gerar uma alternativa de inserção viável do óleo de mamona na cadeia produtiva do biodiesel, para obter um produto de alta qualidade. Através desse trabalho foi possível obter resultados promissores em termos de rendimento em biodiesel, para metanólise dos óleos individualmente, bem como para o caso das misturas. Na etanólise foi observado rendimento significativamente superior para o óleo de soja, quando comparado com o óleo de mamona, nas mesmas condições reacionais, e diminuição no rendimento em biodiesel com o aumento do teor de óleo de mamona na mistura. Outro fator importante observado foi a viabilidade da produção de biodiesel a partir de misturas de óleos vegetais, uma vez que não há uma tendência à transesterificação preferencial do óleo de mamona ou soja, tanto com o uso de metanol ou etanol como agentes de alcóolise. Além disso, foi verificada uma maior facilidade da purificação do biodiesel obtido de misturas, quando comparado ao obtido da transesterificação de óleo de mamona puro. Tal fato pode ser comprovado pelos rendimentos de processo. As propriedades físico-químicas (viscosidade cinemática e massa específica) estudadas para as misturas indicam que somente teores em torno ou inferiores a 15% de óleo de mamona poderão ser utilizados em misturas com o óleo de soja.

Palavra chave: Biodiesel, misturas de óleos, metanólise e etanólise

ABSTRACT

The use of vegetable oils and their derivatives as a source of energy, replacing mainly fossil fuel, brings forth not only a new element to the energetic matrix of a nation, but also new tendencies on economical, social, and environmental issues. Biodiesel can be obtained by different reactions: cracking, esterification or transesterification. Envisaging the necessity of more knowledge on alternatives to mixtures preparation, in this work the methanolysis and ethanolysis of mixtures of castor oil with soybean oil have been examined with the purpose of assessing the possibility of carrying out transesterification reactions for biodiesel production from oil mixtures. The transesterification of oil mixtures may provide an alternative route to industrial processes of biodiesel production, thus characterizing their versatility and also enabling the biofuel then produced to meet the standard requirements. This possibility opens novel perspectives, especially in the case of castor oil, due to its peculiar physico-chemical features, as mentioned above. The process of transesterification of oily mixtures for the production of biodiesel has proven to be quite viable and promising. In the case of mixtures with castor oil, it could be concluded that there is no appreciable trend to preferably transesterify either soybean or castor oil when methanol or ethanol are used as alcoholysis agents and the biodiesel thus produced may be more easily purified as compared to the transesterification of pure castor oil. The results presented herein allow for the immediate insertion of castor oil and viabilization of its use as raw material in biodiesel production. Besides, one envisages the possibility of producing biodiesel with tailored, custom-designed characteristics, without the need of a physical mixture step after the production process.

Keyword: Biodiesel, oil mixtures, methanolysis and ethanolysis

Índice de Figuras

- Figura 1:** Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo **08**
- Figura 2:** Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) transesterificação de óleos ou gorduras; (iii) craqueamento de ácidos graxos e (iv) esterificação de ácidos graxos. As equações não estão balanceadas **15**
- Figura 3:** Transesterificação de óleos vegetais: seqüência de três reações consecutivas e reversíveis **17**
- Figura 4:** Sistema para determinação da viscosidade cinemática **29**
- Figura 5:** Sistema para determinação da massa específica **29**
- Figura 6:** Sistema reacional para avaliação da reação de transesterificação a partir da mistura de óleos vegetais **31**
- Figura 7:** Rendimento em biodiesel (%) obtido por metanólise, em função do tempo de reação, para os óleos vegetais individualmente, empregando KOH como catalisador (1 – 10 horas de reação) **37**
- Figura 8:** Rendimento em biodiesel (%) obtido por etanólise em função do tempo de reação, para os óleos vegetais individualmente, empregando KOH como catalisador (1 – 10 horas de reação) **38**
- Figura 9:** Rendimento em biodiesel (%) obtido por metanólise em função do tempo de reação, a partir de misturas de óleos vegetais de mamona e soja, em diferentes proporções da mistura, empregando NaOH como catalisador **42**
- Figura 10:** Rendimento em biodiesel (%) obtido por etanólise em função do tempo de reação, a partir de misturas de óleos vegetais de mamona e soja em diferentes proporções da mistura, empregando KOH como catalisador **43**
- Figura 11:** Rendimento da metanólise na proporção de 75/25 (mamona /soja) **46**

Figura 12: Rendimento da metanólise na proporção de 50/50 (mamona /soja)	46
Figura 13: Rendimento da metanólise na proporção de 25/75 (mamona /soja)	47
Figura 14: Rendimento da metanólise na proporção de 15/85 (mamona /soja)	47
Figura 15: Rendimento da etanólise na proporção de 75/25 (mamona /soja)	48
Figura 16: Rendimento da etanólise na proporção de 50/50 (mamona /soja)	48
Figura 17: Rendimento da etanólise na proporção de 25/75 (mamona /soja)	49
Figura 18: Rendimento da etanólise na proporção de 15/85 (mamona /soja)	49
Figura 19: Sinais de hidrogênios detectados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	33
Figura 20: Espectro Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma reação de transesterificação de triglicerídeos em andamento	33
Figura 21: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, de uma amostra de óleo de mamona	34
Figura 22: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, de uma amostra do biodiesel metílico de mamona	34
Figura 23: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, de uma amostra do biodiesel metílico de soja	35

Figura 24: Cromatograma de uma amostra de biodiesel de mamona empregado como padrão em cromatografia gasosa **36**

Figura 25: Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa **37**

Índice de Tabelas

Tabela 1: Alguns ácidos graxos seus nomes usuais e sistemáticos	09
Tabela 2: Percentual de ácidos graxos dos óleos de mamona e soja	10
Tabela 3: Resultados de índice de acidez e iodo para os óleos de mamona e soja, comparativamente a resultados esperados	35
Tabela 4: Rendimento em biodiesel (%) obtido por metanólise em função do tempo de reação, para os óleos vegetais individualmente (1 – 10 horas de reação)	38
Tabela 5: Rendimento em biodiesel (%) obtido por etanólise em função do tempo de reação, para os óleos vegetais individualmente (1 – 10 horas de reação)	39
Tabela 6: Resultados de rendimento médio em biodiesel a partir da transesterificação por metanólise das misturas de óleo de mamona e soja	42
Tabela 7: Resultados de rendimento médio em biodiesel a partir da transesterificação por etanólise das misturas de óleo de mamona e soja	44
Tabela 8: Resultados de composição percentual média do biocombustível obtido através da metanólise de misturas de óleo de mamona e soja	45
Tabela 9: Resultados de composição percentual média do biocombustível obtido através da etanólise de misturas de óleo de mamona e soja	45
Tabela 10: Resultados obtidos em termos de massa de produto recuperada e os rendimentos em FAMES	51
Tabela 11: Resultados obtidos em termos de massa de produto recuperada e os rendimentos em FAEEs	51
Tabela 12: Propriedades físicas do biodiesel metílico	53

ÍNDICE

Dedicatória	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Índice de Figuras	viii
Índice de tabelas	xi
1 – Introdução	1
2 – Objetivos	3
3 – Justificativa	4
4 – Revisão Bibliográfica	6
4.1 – Biodiesel	6
4.2 – Óleos Vegetais	7
4.3 – Fonte Oleaginosa (Mamona)	11
4.3.1 – Origem da Planta	11
4.4 – Fonte Oleaginosa (Soja)	13
4.4.1- Origem da Planta	13
4.5 – Métodos para Obtenção de Biodiesel	15
4.6 – Obtenção de Biodiesel a partir de Misturas de Óleos e Gorduras Vegetais ou Animais	21
5 – Parte Experimental	24
5.1 – Caracterização dos Óleos	24

5.1.1 – Índice de Acidez	24
5.1.2 – Índice de Iodo	25
5.1.3 – Determinação da Viscosidade cinemática	27
5.1.4 – Determinação da Massa Específica	28
5.1.5 – Rendimento Quantitativo do Processo	29
5.2 – Reações de Transesterificação	29
5.2.1 – Materiais	29
5.2.2 – Descrição da Aparelhagem e Condições Reacionais para os Experimentos de Transesterificação	30
5.2.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	31
5.2.4 – Determinação do Rendimento e da Seletividade em Biodiesel	32
5.2.5 – Procedimento Experimental para Análise Cromatográfica	32
6 – Resultados e Discussão	34
6.1 – Caracterização dos Óleos de Mamona e Soja	34
6.2 – Reações de Transesterificação	35
6.2.1 – Rendimentos Totais em FAMEs e FAEEs para os Óleos de Soja e Mamona	35
6.2.2 – Rendimentos Totais em FAMEs e FAEEs para as Misturas	40
6.2.3 – Composição do Biodiesel Obtido a partir de Misturas de Óleos	43

6.2.4 – Resultados do Rendimento Quantitativo de Processo	49
6.2.5 – Resultados das Propriedades Físico-químicas do	
Biodiesel: Estudo de Viscosidade Cinemática e Massa Específica	51
7 – Conclusões	54
8- Perspectivas	55
9 – Referências Bibliográficas	56
Anexo 1	61
Anexo 2	62
Anexo 3	65
Anexo 4	66

